

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-48946

(P2003-48946A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl.\*

C 08 G 18/65  
C 09 J 175/00  
183/08

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

C 08 G 18/65  
C 09 J 175/00  
183/08

C 4 J 0 3 4  
4 J 0 4 0

審査請求 有 請求項の数12 O.L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2001-239632(P2001-239632)

(22) 出願日

平成13年8月7日 (2001.8.7)

(71) 出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 浜田 理佐

大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニシ株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 原田 邦治

大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニシ株式会社大阪研究所内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来にない速乾性を有し、強い初期タックを長時間持続し、強力なコンタクト接着適性等、水性接着剤における接着作業適性を備えた本格的な接着が可能な水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリイソシアネート化合物 (a) 、アニオン性基を有しないMW500 ~3,000 のポリオール化合物 (b) 、MW500 未満のアニオン性基を有しないポリオール化合物 (c) 、アニオン性基を有するポリオール化合物 (d) 及び第二級アミノ基を有するアルコキシリル化合物 (e) を、a のNCO 基 / b ~ d の全OH基=1.02 ~ 1.2 、c のOH基 / b のOH基=0.1~4.0 で反応させて得られる合成物 (A) 並びに水及び塩基性物質を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ポリイソシアネート化合物(化合物(a))、数平均分子量が500～3,000のアニオン性基を有しないポリオール化合物(化合物(b))、数平均分子量が500未満のアニオン性基を有しないポリオール化合物(化合物(c))、アニオン性基を有するポリオール化合物(化合物(d))及び分子内に第二級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物(化合物(e))を、化合物(a)のイソシアネート基／化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の当量比が1.02～1.2、かつ化合物(c)の水酸基／化合物(b)の水酸基のモル比が0.1～4.0の範囲で反応させて得られるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー(合成物(A))並びに(2)水及び塩基性物質を配合してなる水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項2】 上記合成物(A)が、上記化合物(a)、上記化合物(b)、上記化合物(c)及び上記化合物(d)を、化合物(a)のイソシアネート基／化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の当量比が1.02～1.2、かつ化合物(c)の水酸基／化合物(b)の水酸基のモル比が0.1～4.0の範囲で反応させて得られるアニオン性基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(合成物(B))と、上記化合物(e)とを、化合物(e)の第二級アミノ基／合成物(B)のイソシアネート基の当量比が0.9～1.1の範囲で反応させて得られる合成物であることを特徴とする請求項1記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項3】 上記アニオン性基がカルボキシ基であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項4】 上記化合物(d)が2,2-ジメチロールプロピオン酸又は2,2-ジメチロールブタン酸であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項5】 上記化合物(e)が、分子内に第一級アミノ基、又は第一級アミノ基及び第二級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物(化合物(f))と不飽和カルボン酸エステル(化合物(g))とを反応させて得た化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項6】 上記合成物(A)の珪素原子含有量が0.1～0.7質量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項7】 上記合成物(A)のカルボキシ基含有量が0.2～3.0質量%であることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項8】 上記塩基性物質の配合量が合成物(A)のカルボキシ基の50～120モル%であることを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項9】 更に、有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項10】 上記有機溶媒の含有量が0.5～10質量%であることを特徴とする請求項9記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を成分とする水性コンタクト型接着剤。

【請求項12】 請求項1～10のいずれか1項に記載の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を成分とする水性プロファイルマシン用接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物に関し、より詳細には、被着材に塗布後に速乾性を示し、初期タックが優れ、強力なコンタクト接着性を有するコンタクト型接着剤や水性プロファイルマシン用接着剤等の用途に好適な水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、水性接着剤は、様々な提案がなされている。しかし、被着材に塗布後に速乾性を発現させる律速段階となるものは水の存在であり、初期タックの発現に弊害となるものは乳化剤である。従って、水性でコンタクト接着できる実用段階のものはポリクロロブレンラテックス系接着剤であるが、高固形分化で若干速乾性を与えており過ぎない。更に、コンタクト型接着剤と共に、高度の初期タックを必要とする用途に、プラスチックフィルムを心材に連続的に曲面接着することで住宅部材を得る機械として、プロファイルマシンが数多く稼働しているが、これらは有機溶剤系接着剤が占有的に使用されている。これに対し、環境負荷、有害危険性の軽減から、水性接着剤への変換が提案されて久しいが、複雑な曲面を接着加工できるほど、初期タックの優れた本格的な水性接着剤は皆無である。

【0003】一方、ウレタンエマルジョンは、水性接着剤の一分野を占めるに至っているが、これは優れた接着性と耐熱性等の性能に由来するもので、初期タック不足を補う上で、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンによる改質技術が提案されており、初期タック、コンタクト性で決して優れた特性を持つものではない。このウレタンエマルジョンにアルコキシシリル基を導入する試みが、特開平11-263905号公報、同11-263907号公報等に示されているが、これらは、耐水性、耐溶剤性等を改良することを目的とするものあり、

速乾性を発現し、初期タックが優れ、かつ強力なコンタクト性を与えるものではない。

【0004】又、水性粘着剤も知られており、その成分が永久粘着を示す流動性を備えたポリマーを主成分とするものであり、水分を飛ばしまえば強いタックを示すが、本質的に耐熱性、耐熱クリープが不足するため、これらは住宅用等、本格的な接着剤には成り得ない。更に、これら水性粘着剤においても、速乾性を与えるには高固形分化で改質しているに過ぎない。

【0005】このように、有機溶剤系接着剤並に、速乾で強力コンタクトできる水性接着剤は見当たらず、業界から強い要望があるプロファイルマシン用においても、有機溶剤系接着剤に替わる本格的な初期タックを備えた水性接着剤が存在しないのが現状である。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来にない速乾性を有し、強い初期タックを長時間持続し、強力なコンタクト接着適性等、水性接着剤における接着作業適性を備えた本格的な接着が可能な水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者は銳意研究を行った結果、非常に限られた領域で、従来技術から飛躍した接着作業性、すなわち低固形分にも関わらず、速乾性を示し、発現するタックが強力で、長く持続でき、強力なコンタクト接着適性を発現する水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を見出して、本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(1) ポリイソシアネート化合物(化合物(a))、数平均分子量が500～3,000のアニオン性基を有しないポリオール化合物(化合物(b))、数平均分子量が500未満のアニオン性基を有しないポリオール化合物(化合物(c))、アニオン性基を有するポリオール化合物(化合物(d))及び分子内に第二級アミノ基を有するアルコキシリル化合物(化合物(e))を、化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の当量比が1.02～1.2、かつ化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基のモル比が0.1～4.0の範囲で反応させて得られるアニオン性基含有アルコキシリル基末端ウレタンプレポリマー(合成物(A))並びに(2) 水及び塩基性物質を配合してなる水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を要旨とする。

【0009】又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記合成物(A)が上記化合物(a)、上記化合物(b)、上記化合物(c)及び上記化合物(d)を、化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の当量比が1.02～1.2、かつ化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基のモル比が0.

化合物(b)の水酸基のモル比が0.1～4.0の範囲で反応させて得られるアニオン性基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(合成物(B))と、上記化合物(e)とを、化合物(e)の第二級アミノ基/合成物(B)のイソシアネート基の当量比が0.9～1.1の範囲で反応させて得られる合成物であることを特徴とする。

【0010】又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記アニオン性基がカルボキシ基であることを特徴とする。又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記化合物(d)が2,2-ジメチロールプロピオン酸又は2,2-ジメチロールブタン酸であることを特徴とする。又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記化合物(e)が分子内に第一級アミノ基、又は第一級アミノ基及び第二級アミノ基を有するアルコキシリル化合物(化合物(f))と不飽和カルボン酸エステル(化合物(g))とを反応させて得た化合物であることを特徴とする。

又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記合成物(A)の珪素含有量が0.1～0.7質量%であることを特徴とする。又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記合成物(A)のカルボキシ基含有量が0.2～3.0質量%であることを特徴とする。又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記塩基性物質の配合量が合成物(A)のカルボキシ基の50～120モル%であることを特徴とする。又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、更に、有機溶媒を含有することを特徴とする。又、本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記有機溶媒の含有量が0.5～10質量%であることを特徴とする。

【0011】更に、本発明は、上記の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を成分とする水性コンタクト型接着剤を要旨とする。

【0012】更に、本発明は、上記の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を成分とする水性プロファイルマシン用接着剤を要旨とする。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、上記化合物(a)、上記化合物(b)、上記化合物(c)、上記化合物(d)及び上記化合物(e)を、化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の当量比が1.02～1.2、かつ化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基のモル比が0.1～4.0の範囲で反応させて得られるアニオン性基含有アルコキシリル基末端ウレタンプレポリマー(合成物(A))並びに(2) 水及び塩基性物質を配合してなる水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物である。

【0014】上記合成物(A)は、上記化合物(a)、上記化合物(b)、上記化合物(c)及び上記化合物

(d) を、化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の当量比が1.02~1.2、かつ化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基のモル比が0.1~4.0の範囲で反応させて得られるアニオン性基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(合成物(B))と、上記化合物(e)とを、化合物(e)の第二級アミノ基/合成物(B)のイソシアネート基の当量比が0.9~1.1の範囲で反応させて得られる合成物であるのが特に好ましい。

【0015】以下、上記組成物を製造する際に用いられる各化合物について説明する。化合物(a)のポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物、その他等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

【0016】脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-ブロビレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

脂環式ジイソシアネート化合物：1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。

芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-若しくは1,4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。

芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン等。

その他ジイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類。

【0017】上記化合物(a)の中でも、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼンが好ましい。

【0018】化合物(b)の数平均分子量が500~3,000のアニオン性基を有しないポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類、ソルビトール等、更にアンモニア、エチレンジアミン、尿素、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド等を開環重合して得られるランダム又はブロック共重合体、テトラヒドロフランの開環重合により得られるポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0019】ポリエステルポリオールとしては、例えばマレイン酸、マル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸単独若しくは混合物と上記ジオール類単独若しくは混合物を重縮合して得られる重合体、 $\epsilon$ -カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合物等、ヒマシ油等の活性水素を2個以上有する活性水素化合物等が挙げられる。

【0020】ポリオレフィンポリオールとしては、例えばエチレン・ $\alpha$ -オレフィン骨格を有するポリオール、ポリイソブチレン骨格を有するポリオール、ポリブタジエン骨格を有するポリオール等が挙げられる。又、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール等も使用できる。

【0021】化合物(c)の数平均分子量が500未満のアニオン性基を有しないポリオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-ブロバンジオール

ル、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペントンジオール、3-メチル-1, 5-ペントンジオール等のジオール類、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類、及び上記ジオール類やトリオール類の存在下、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を開環重合して得られるランダム又はブロック共重合体が挙げられる。これらの内、ジオール類が好適であり、特に1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペントンジオールが好ましい。これらは単独又はそれらの2種以上を使用することができる。

【0022】化合物(d)のアニオン性基を有するポリオール化合物のアニオン性基は、カルボキシ基及びスルホ基である。カルボキシ基を有する化合物としては、式

$(HO)_x L (COOH)_y$ で表されるポリヒドキカルボン酸(Lは炭素数1~12個のアルキル基を、x及びyは1~3を示す。)が望ましく、2, 2-ジメチロールアルカン酸、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペントン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸等が挙げられる。これらの中でも、特に2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が好適である。スルホ基を有する化合物としては、1, 4-ブタンジオール-2-スルホン酸ナトリウム等のジオールスルホン酸類が挙げられる。上記アニオン性基を有する化合物の中でも、カルボキシ基を有する化合物が特に望ましい。又、アニオン性基を有する化合物は、1種に限らず2種以上用いることができる。

【0023】化合物(e)である分子内に第二級アミノ基を有するアルコキシリル化合物としては、N-フェニル-β-アミノエチルトリメトキシラン、N-フェニル-β-アミノエチルトリエトキシラン等のN-フェニル-β-アミノエチルトリアルコキシラン；N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリプロポキシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリプトキシラン等のN-フェニル-γ-アミノプロピルトリアルコキシランや、これらに対応するN-フェニルアミノアルキル(モノ又はジ)アルキル(ジ又はモノ)アルコキシランの他、更に、上記の置換基のフェニル基がアルキル基であるN-アルキルアミノアルキルトリアルコキシラン(例えば、N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-エチル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-n-プロピル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-n-ブチル-β-アミノエチルトリメトキシラン、N-n-ブチル-γ-アミノプロピルトリエトキシラン、N-n-ブチル-γ-

アミノプロピルトリプロポキシラン等)や、N-アルキルアミノアルキル(モノ又はジ)アルキル(ジ又はモノ)アルコキシラン等が挙げられる。これらの中でも、市販され入手のし易さから、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-n-ブチル-γ-アミノプロピルトリメトキシランが特に好ましい。

【0024】本発明において化合物(e)は、分子内に第一級アミノ基、又は第一級アミノ基及び第二級アミノ基を有するアルコキシリル化合物(化合物(f))と不飽和カルボン酸エステル(化合物(g))との反応物が好適に用いられる。なお、化合物(e)は第一級アミノ基及び第二級アミノ基を有するアルコキシリル化合物(f)を含まないし、その逆の第一級アミノ基及び第二級アミノ基を有するアルコキシリル(f)は化合物(e)を含まない。

【0025】化合物(f)としては、γ-アミノプロピルトリメトキシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシラン等が挙げられる。

【0026】化合物(g)としては、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、2-ブテン酸エステル、3-メチル-2-ブテン酸エステル、2-ペントン酸エステル、2-オクテン酸エステル等の他、桂皮酸エステル等の不飽和1価カルボン酸エステル；マレイン酸エステル(モノ又はジエステル)、フマル酸エ斯特ル(モノ又はジエステル)、イタコン酸エステル(モノ又はジエステル)等の不飽和2価カルボン酸エステル等が挙げられる。

【0027】上記不飽和カルボン酸エステルにおいて、エステル部位としては、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ベンチルエステル、イソベンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、イソデシルエステル、ウンデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、テトラデシルエステル、ヘキサデシルエステル、オクタデシルエステル等の脂肪族炭化水素によるエステル(アルキルエステル等)；シクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、ボルニルエステル、ジシクロペニタジエニルエステル、トリシクロデカニルエステル等の脂環式炭化水素によるエステル(シクロアルキルエステ

ル等) ; フェニルエステル、ベンジルエステル等の芳香族炭化水素によるエステル(アリールエステル等)等が挙げられる。なお、エステル部位を複数有する場合、それぞれのエステル部位は、同一であっても良く、異なっていても良い。

【0028】不飽和カルボン酸エステルとしては、前記例示の不飽和カルボン酸エステルの中でも(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸ジエステルを好適に用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。又、マレイン酸ジエステルには、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジドデシル、マレイン酸ジオクタデシル等のマレイン酸ジアルキルエステル等が挙げられる。これら化合物(g)は、1種又は2種以上使用できる。

【0029】本発明の組成物は、上記合成物(A)並びに水及び塩基性化合物を配合したものであるが、合成物(A)は上記合成物(B)と上記化合物(e)とを反応させて得たものが好適である。合成物(B)は、前記化合物(a)、前記化合物(b)、前記化合物(c)及び前記化合物(d)を反応させることにより得られるが、それらは、化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の比(当量比)が1.02~1.2、好ましくは1.03~1.15の範囲で、化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基の比(モル比)が0.1~4.0、好ましくは0.5~3.5の範囲になるように用いて反応させる必要がある。化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の比が1.02未満では、得られる合成物(A)が高粘度となって、有機溶媒の存在下でも製造が困難となり、1.2を超えると、合成物(A)の分子量が大きくならず、本発明の組成物をコンタクト型接着剤に用いる場合、初期タックが弱く、貼り合わせ可能時間が短くなつて、コンタクト性が低下する。又、化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基の比が0.1未満では、形成されるウレタン基が少ないとから被膜の凝集力が弱いために初期タックの発現が遅く、接着強さも弱くなり、4.0を超えると、被膜の凝集力が強くなりすぎて、タックは強いが貼り合わせ可能時間が短くなり、コンタクト性が低下する。化合物(a)と化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)との反応温度条件は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とからウレタンプレポリマーを製造する通常の方法に準すればよい。又、

反応は有機溶媒の存在下で行っても良い。有機溶媒としては、水溶性有機溶媒を使用することが好ましく、具体例としてアセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等が挙げられる。その除去容易性からアセトン、メチルエチルケトンが好ましい。かくすることにより、アニオン性基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである合成物(B)とすることができる。合成物(B)の製造は、化合物(a)、化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)

10を同時に用いる一段反応で行っても良く、化合物(a)と化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の内の任意の化合物とを逐次的に用いる多段反応で行っても良い。

【0030】上記化合物(e)は、上記の通り前記化合物(f)及び前記化合物(g)を反応させて得たものが好ましく、その場合、化合物(f)と化合物(g)との反応は、-20℃~+150℃程度の温度範囲で1~1,000時間行い、その1分子内に第二級アミノ基を持つ化合物とする。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。

【0031】合成物(A)は、化合物(a)、化合物(b)、化合物(c)、化合物(d)及び化合物(e)を同時に用いて合成する方法に限らず、上記のように化合物(a)と化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の内の任意の化合物とを反応させた後、化合物(e)の存在下、化合物(a)と反応させなかった残りの化合物を一段反応或いは二段反応等の多段階で反応させて合成する方法も可能である。上記の化合物(a)と化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の内の任意の化合物とを反応させた後、化合物(e)の存在下、化合物(a)と反応させなかった残りの化合物を反応させる場合、化合物(a)と反応させる化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の内の任意の化合物はその一部を用いて反応させた後、その残りを化合物(e)の存在下反応させても良い。その場合、化合物(a)のイソシアネート基/化合物(b)、化合物(c)及び化合物(d)の総水酸基の比や、化合物(c)の水酸基/化合物(b)の水酸基の比が上記の範囲になるように、その残りを化合物(e)の存在下反応させることが好ましい。

本発明では、上記のようにして調製された合成物(B)と化合物(e)を反応させて、合成物(A)であるアニオン性基含有アルコキシリル基末端ウレタンプレポリマーを合成するのが特に望ましい。

【0032】合成物(B)と化合物(e)との反応は、合成物(B)中のイソシアネート基に対して、化合物(e)中の第二級アミノ基が0.9~1.1当量の範囲となる量を用いて行われる。上記の比が0.9当量未満では、イソシアネート基が残存し、水に分散する際に水と反応してアミノ基となって残存し、硬化皮膜の凝集力

11

が低下したり、アミノ基とイソシアネート基が反応して架橋し、粘着力が得られない。又、1. 1当量を超えると、化合物(e)が残存し、貯蔵安定性に悪影響を与える。合成物(B)と化合物(e)の反応は、通常0~90°Cで、1~8時間で完結するが、勿論これらの条件範囲に限定されるものではない。この反応は、触媒の存在下で行つても良く、好ましい触媒としてはジブチル錫ジラウレート等のジアルキル錫ジカルボキシレート等が挙げられる。又、この反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行つても良い。有機溶媒としては、上記の水溶性有機溶媒を使用することが好ましい。

【0033】上記のようにして調製された合成物(A)は、珪素原子含有量が0.1~0.7質量%であることが好ましい。その含有量が0.1質量%未満であると、合成物(A)の分子量が大きくなり高粘度で製造が困難であるだけでなく、貼り合わせ可能時間が短くなる傾向があり、0.7質量%を超えると、合成物(A)の分子量が大きくならず、初期タックが弱く、貼り合わせ可能時間が短くなる傾向がある。又、合成物(A)は、カルボキシ基含有量が0.2~3.0質量%であることが好ましい。その含有量が0.2質量%未満であると、水に分散しないことから均一な分散液が得られにくく、3.0質量%を超えると、水分散物が高粘度となり、接着剤として塗布性に劣ることとなる。

【0034】本発明の組成物は、上記の合成物(A)に水及び塩基性物質を配合することにより調製することができる。塩基性物質としては、アルカリ金属、アンモニア、アミン化合物等が挙げられる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が、アミン化合物としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ2-ブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパンノールアミン、トリイソプロパンノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリイソペンタノールアミン、トリヘキサノールアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、N-メチルモルホリン等の第三級アミン化合物等が挙げられるが、アンモニア及びアミン化合物が好ましく、アミン化合物が特に好ましい。これら塩基性物質は、1種に限らず、2種以上用いることができる。

【0035】塩基性物質は、合成物(A)のカルボキシ基に対して、50~120モル%を配合するのが望ましい。水の配合量は、合成物(A)100質量部当り、80~400質量部、好ましくは100~350質量部である。

【0036】合成物(A)は、更に有機溶媒を配合することができる。有機溶媒としては、上記の水溶性有機溶媒を使用することも可能であるが、上記の水溶性有機溶媒より沸点の高い水溶性有機溶媒を使用するのが好まし

12

い。その具体例として、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、トリメチルホスフェート、ポリオキシエチレンのジエーテル、ジエステル、ジアリルエーテル類、グリコールのジエーテル、ジアセテート類、1,3-ジオキサン、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。それらの中でも、グリコールのジエーテル系、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。有機溶媒の配合量は、水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物の0.5~10質量%、好ましくは1~7質量%である。有機溶媒を配合することにより、本発明の組成物をコンタクト型接着剤としたときに、その貼り合わせ可能時間を延長することができるという効果を示す。

【0037】水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記合成物(A)に水及び塩基性物質、更には有機溶媒を配合し、望ましくは激しく攪拌する等して強固に接触することによって、水溶液又は分散液として調製することができる。

【0038】更に、水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、上記塩基性物質及び水、更には有機溶媒に加えて、その水溶液又は分散液の粘度調整、貯蔵安定性向上のために、炭素数1~10個のモノアルコール及び多価アルコールから選ばれる1種又は2種以上のアルコール類を配合することができる。

【0039】本発明は、上記のようにして得られた水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を成分とするコンタクト型接着剤を要旨とする。コンタクト型接着剤は、上記水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物に、コンタクト型接着剤にする際に通常用いられる各種成分をその目的性能に応じて更に添加することができる。添加することができる各種成分としては、例えば、硬化触媒、充填材、各種添加剤等が挙げられるが、これらに限らないことはいうまでもない。

【0040】充填材としては、炭酸カルシウム、各種処理炭酸カルシウム、フュームドシリカ、クレー、タルク、各種バルーン、ノイブルシリカ、カオリン、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。添加剤としては、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タッキファイア、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、染料、増粘剤、光硬化触媒、熱安定剤、金属石鹼及びゲル化剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0041】更に、本発明は、上記のようにして得られた水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を成分とする水性プロファイルマシン用接着剤を要旨とする。水性プロファイルマシン用接着剤は、上記水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物に、プロファイルマシン用接着剤にする際に通常用いられる各種成分をその目的性能に応じて更に添加することができる。添加することができる各種成分としては、例えば、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、アクリル系、ウレタン系等の他のエマルジョン、SBR、NBR等のラテックス等が挙げ

られる。更に、耐熱性、耐水性を改善するためにイソシアネート系、エポキシ系、カルボジイミド系、アジリジン系、エチレンイミン系、メラミン系等の架橋剤も配合することができる。又、安定化ロジンエステル、重合ロジンエステル、テルペンフェノール、石油系樹脂等のエマルジョンタッキファイナー等の配合も可能である。

## 【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、本発明においては、下記の化合物を用いた。

【0043】ポリイソシアネート化合物（化合物(a)）

- (a-1) : イソホロンジイソシアネート (IPDI)
- (a-2) : ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (HMDI)

ポリオール化合物（化合物(b)）

- (b-1) : 数平均分子量2, 000のポリエステルジオール (旭電化工業社製、商品名: NS2471)
- (b-2) : 数平均分子量2, 000のポリテトラメチレンエーテルグリコール (三菱化学社製、商品名: PT MG2000)
- (b-3) : 数平均分子量2, 000のポリプロピレングリコール (住化バイエルウレタン社製、商品名: スミフェン3600)
- (b-4) : 数平均分子量2, 000のポリカーボネット系ジオール (ダイセル化学工業社製、商品名: プラクセル220EC)
- (b-5) : 数平均分子量1, 000のポリプロピレングリコール (住化バイエルウレタン社製、商品名: スミフェン1600)

ポリオール化合物（化合物(c)）

- (c-1) : 1, 4-ブantanジオール
- (c-2) : ネオペンチルグリコール
- (c-3) : 数平均分子量400のポリプロピレングリコール

ポリオール化合物（化合物(d)）

- (d-1) : 2, 2-ジメチロールブタン酸
- (d-2) : 2, 2-ジメチロールプロピオン酸

第二級アミノ基含有アルコキシシリル化合物（化合物(e)）

- (e-1) : N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBM573)

アルコキシシリル化合物（化合物(f)）

- (f-1) : N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBM602)
- (f-2) : γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBM903)
- (f-3) : N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名:

## KBM603)

不飽和カルボン酸エステル（化合物(g)）

- (g-1) : 2-エチルヘキシルアクリレート
- (g-2) : n-ブチルアクリレート

【0044】（合成例1）化合物(f-1)を1モル、化合物(g-1)を2モルの割合で用い、50℃で7日間反応させて化合物(e)（化合物A）を調製した。

【0045】（合成例2）化合物(f-2)を1モル、化合物(g-1)を1モルの割合で用い、50℃で7日間反応させて化合物(e)（化合物B）を調製した。

【0046】（合成例3）化合物(f-3)を1モル、化合物(g-2)を2モルの割合で用い、50℃で7日間反応させて化合物(e)（化合物C）を調製した。

## 【0047】（実施例1）

(1) 窒素導入管、温度計、コンデンサー及び搅拌装置の付いた4つロフラスコに、化合物(d-1)を8g、化合物(b-1)を100g、化合物(c-1)を6g、化合物(a-1)を40g及びアセトンを50g配合し、75~80℃で窒素気流下6時間反応を行い、残存イソシアネート基が0.5質量%のカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。

(2) 上記で得たカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー全量及び上記で調製した化合物Aを10.6gを配合し、75~80℃で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマーを得た。

(3) 上記(2)のウレタンプレポリマーを40℃に冷却し、トリエチルアミンを5.5g配合した後、高速搅拌下、脱イオン水235gを加えて分散液を得た。この分散液を減圧下45~50℃でアセトンを留去し、脱イオン水により固体分を42質量%に調整した水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0048】（実施例2）実施例1において、化合物(b-1)の代りに化合物(b-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0049】（実施例3）実施例1において、化合物(b-1)の代りに化合物(b-3)を用いた以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0050】（実施例4）実施例1において、化合物(b-1)の代りに化合物(b-4)を用いた以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0051】（実施例5）実施例1において、化合物A 10.6gの代りに化合物Bを6.7g用いると共に、脱イオン水の使用量を229gとした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0052】（実施例6）実施例1において、化合物A

10. 6 g の代りに化合物Cを8. 8 g 用いると共に、脱イオン水の使用量を232 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0053】(実施例7)** 実施例1において、化合物A 10. 6 g の代りに化合物(e-1)を4. 7 g 用いると共に、脱イオン水の使用量を227 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0054】(実施例8)** 実施例1において、化合物(c-1) 6 g の代りに化合物(c-2)を6. 9 g 用いると共に、化合物(a-1)の使用量を39. 9 g、脱イオン水の使用量を236 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0055】(実施例9)** 実施例1において、化合物(d-1) 8 g の代りに化合物(d-2)を7. 2 g 用いると共に、化合物(a-1)の使用量を39. 9 g、脱イオン水の使用量を233 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0056】(実施例10)** 実施例1において、化合物(a-1) 40 g の代りに化合物(a-2)を47. 2 g 用いると共に、化合物Aの使用量を7. 8 g、脱イオン水の使用量を241 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0057】(実施例11)** 実施例1の(1)において、化合物(c-1)の使用量6 g を4 g とした以外は、実施例1の(1)と同様にして、残存イソシアネート基が1. 7質量%のカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーに化合物(c-1)を2 g 及び化合物Aを10. 6 g 配合し、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。これは、化合物(c-1)を二段階で配合したものであり、実質的には実施例1と同様の配合である。

**【0058】(実施例12)** 実施例1の(1)において、化合物(b-1)を100 g、化合物(c-3)を20 g、化合物(a-1)を36. 4 g 及びアセトンを50 g 配合して、残存イソシアネート基が0. 5質量%のカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーを用い、化合物Aの使用量を11. 3 g、脱イオン水の使用量を250 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0059】(実施例13)** 実施例1において、化合物(b-1) 100 g を化合物(b-5) 100 g に代え、化合物(c-1)の使用量を4 g、化合物(a-1)の使用量を46. 2 g、化合物Aの使用量を10. 8 g、脱イオン水の使用量を241 g とした以外は、実

施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0060】(実施例14)** 実施例1と同様にして得られた水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物全量に、N-メチル-2-ピロリドンを20 g 配合して、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を含有する水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0061】(比較例1)** 実施例1において、化合物A 10. 6 g の代りに化合物(f-2)を3. 3 g 用いると共に、脱イオン水の使用量を225 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0062】(比較例2)** 実施例1において、化合物(b-1) 100 g の代りに数平均分子量5, 000のポリエステルジオール(旭電化工業社製、商品名: NS5400)を100 g 用いると共に、化合物(a-1)の使用量を33. 2 g、化合物Aの使用量を10. 1 g、脱イオン水の使用量を225 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0063】(比較例3)** 実施例1において、化合物(b-1) 100 g の代りに化合物(b-5)を100 g 用いると共に、化合物(c-1)の使用量を0. 5 g、化合物(a-1)の使用量を37. 4 g、化合物Aの使用量を10. 0 g、脱イオン水の使用量を223 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0064】(比較例4)** 実施例1において、化合物(c-1)の使用量を20. 0 g、化合物(a-1)の使用量を75. 1 g、化合物Aの使用量を13. 9 g、脱イオン水の使用量を307 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0065】(比較例5)** 実施例1の(1)において、化合物(a-1)の使用量を48. 7 g とした以外は、実施例1の(1)と同様にして、残存イソシアネート基が2. 5質量%のカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーを用い、化合物Aの使用量を55. 8 g、脱イオン水の使用量を309 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

**【0066】(比較例6)** 実施例1の(1)において、化合物(c-1)を用いず、化合物(d-1)の使用量を6 g、化合物(a-1)の使用量を27. 2 g とした以外は、実施例1の(1)と同様にして、残存イソシアネート基が2. 0質量%のカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーを用い、化合物Aの使用量を36. 5 g、脱イオン水の使用量を240 g とした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0067】(比較例7) 実施例1の(1)において、化合物(c-1)を用いず、化合物(d-1)の使用量を8g、化合物(a-1)の使用量を24.9gとした以外は、実施例1の(1)と同様にして、残存イソシアネート基が0.5質量%のカルボキシ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーを用い、化合物Aの使用量を9.1g、脱イオン水の使用量を204gとした以外は、実施例1と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0068】(比較例8) 比較例7において、化合物(b-1)の代りに化合物(b-2)を用いた以外は、比較例7と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0069】(比較例9) 比較例7において、化合物(b-1)の代りに化合物(b-3)を用いた以外は、比較例7と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0070】(比較例10) 比較例7において、化合物(b-1)の代りに化合物(b-4)を用いた以外は、比較例7と同様にして水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物を得た。

【0071】(比較例11) 市販の水性接着剤(商品名:ボンド水性G、コニシ社製、クロロブレンラテックス)を参考のために用いた。

【0072】

【表1】

	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(b-1)	100													
(b-2)		100												
(b-3)			100											
(b-4)				100										
(b-5)														100
NS5400														
(c-1)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	4+2		4	8
(c-2)								6.9				20		
(c-3)														
(d-1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
(d-2)									7.2					
(a-1)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	39.9	39.9		40.0	36.4	46.2	40.0
(a-2)										47.2				
化合物A	10.6	10.6	10.6	10.6				10.6	10.5	7.8	10.6	11.3	10.8	10.6
化合物B						6.7								
化合物C							8.8							
(e-1)								4.7						
KBM903														
トリエチルアミン	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
NMP														20
水	235	235	235	235	228	232	227	236	233	241	235	250	241	235

【表2】

	比較例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(b-1)	100			100	100	100	100	100			水性G
(b-2)									100		
(b-3)									100		
(b-4)										100	
(b-5)			100								
NS5400		100									
(c-1)	6	6	0.5	20	6						
(c-2)											
(c-3)											
(d-1)	8	8	8	8	8	6	8	8	8	8	
(d-2)											
(a-1)	40.0	33.2	37.4	75.1	48.7	27.2	24.9	24.9	24.9	24.9	
(a-2)											
化合物A		10.1	10.0	13.9	55.8	38.5	9.1	9.1	9.1	9.1	
化合物B											
化合物C											
(e-1)											
KBM903	3.3										
トリエチルアミン	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.1	5.5	5.5	5.5	5.5	
NMP											
水	225	225	223	307	309	240	204	204	204	204	

【0073】上記で得られた各水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物及び比較例1の接着剤について、以下の方法で粘着性の評価、貼り合わせ可能時間及び貯蔵安定性の試験を行い、それらの結果を表3及び表4に示した。なお、表3及び表4におけるNCO/OH比は当量比、化合物(c)／化合物(b)のOH比はモル比、化合物(e)の第二級アミノ基(-NH-)／合成物(B)のNCO比は当量比、含有率は質量%である。

#### 【0074】粘着性の評価

- ・被着材：アサダ材／アサダ材(100mm×25mm×5mm)
- ・貼り合わせ方法：接着剤を被着材の両面に塗布(塗布量：約80g/m<sup>2</sup>)し、23℃、55%RHの条件下、所定の時間放置した後、貼り合わせる。
- ・接着強さの測定：貼り合わせ後、直ちに引張剪断試験により測定する。

#### ・評価基準

◎…接着強さが150mN/mm<sup>2</sup>以上

○…接着強さが100mN/mm<sup>2</sup>～150mN/mm

△…未満

△…接着強さが50mN/mm<sup>2</sup>～100mN/mm<sup>2</sup>

未満

×

×…接着強さが50mN/mm<sup>2</sup>未満

30 ××…接着剤層の層間剥離が60%以上

#### 貼り合わせ可能時間

上記接着強さが◎、○又は△である時間(分)

#### 貯蔵安定性

40℃の恒温槽中に1ヶ月間放置し、粘度の変化が±30%以内のものを○、30%を超えるものを×とする。

#### 【0075】

#### 【表3】

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
NCO/OH比		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.06	1.05	1.05	1.05	1.06	1.05	1.05
-COOH含有率(%)		1.48	1.48	1.48	1.48	1.51	1.49	1.53	1.47	1.48	1.44	1.48	1.38	1.44	1.48
S i含有率(%)		0.30	0.30	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.30	0.30	0.22	0.30	0.30	0.30	0.30
(c)/(b) OH比		1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.00	0.44	1.33
(e)-NH-/(B)NCO		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
粘着性	5分	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	10分	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	
	15分	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	20分	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	25分	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	30分	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	35分	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	40分	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	45分	◎	△	○	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	○	◎	
	50分	× ×	× ×	◎	× ×	× ×			× ×	× ×	× ×	◎	× ×	◎	
	55分			◎									× ×	◎	
	60分			× ×										× ×	
貼合せ可能時間(秒)	10~45	10~45	15~55	10~45	10~45	10~40	10~40	10~45	10~45	10~40	10~45	10~50	10~40	10~55	
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【表4】

		比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
NCO/OH比		1.05	1.08	1.08	1.04	1.29	1.35	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08		
-COOH含有率(%)		1.55	1.55	1.58	1.12	1.11	1.08	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71		
S i含有率(%)		0.32	0.30	0.30	0.30	1.21	1.02	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
(c)/(b) OH比		1.33	3.33	0.08	4.44	1.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
(e)-NH-/(B)NCO		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
粘着性	5分	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	10分	×	×	×	△	△	△	△	△	△	×	△	×	×
	15分	△	×	△	○	◎	△	○	○	○	○	○	○	△
	20分	◎	△	△	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
	25分	× ×	△	○	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○
	30分		○	○				×	△	○	○	○	○	○
	35分		◎	◎				×	×	×	○	○	×	◎
	40分		△	× ×						○	○	○	○	×
	45分		× ×								○	○	○	×
	50分										×	×		
	55分													
	60分													
貼合せ可能時間(秒)	15~20	20~40	15~35	10~20	10~20	10~25	10~30	10~30	20~45	10~80	15~85			
貯蔵安定性	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0076】表3及び表4から明らかのように、実施例で得られたウレタン系樹脂組成物は、比較例に係るウレタン系樹脂組成物に比べて、コンタクト型接着剤に要求される貼り合わせ可能時間を大幅に延ばすことができ、従来のコンタクト型接着剤として用いられているクロロブレンラテックス系よりも短時間で貼り合わせを可能とし、かつその貼り合わせ可能時間を長くすることができ

る。

【0077】又、実施例1及び2で得られたウレタン系樹脂組成物を、ポリ塩化ビニル製シートの片面に塗布量が約80g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、70℃で45秒間乾燥後、MDFをハンドロールを用いて圧着し、直ちに剥離強度をJIS K 6854-2に準じて測定し50たところ、いずれの組成物も7N/25mm以上の剥離

強度を有しており、充分な初期収まり性を示した。

【0078】

【発明の効果】本発明の水性シラノール化ウレタン系樹脂組成物は、コンタクト性能が極めて優れていると共に

に、長期間安定した貯蔵性を示すことから、水性コンタクト型接着剤や水性プロファイルマシン用接着剤の用途に好適である。

フロントページの続き

(72) 発明者 小田 紀彦

大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニ  
シ株式会社大阪研究所内

F ターム(参考) 4J034 BA05 BA07 BA08 BA09 CA01  
CA03 CA04 CA05 CA11 CA12  
CA22 CA31 CB01 CB03 CB04  
CC12 CD08 CD15 CD16 DA01  
DB03 DB04 DB05 DF01 DF12  
DF19 DF20 DF21 DF22 DG01  
DG03 DG04 DG18 DP12 DP19  
EA12 FA02 FB04 FC01 FC02  
FC03 HA01 HA06 HA07 HC01  
HC02 HC03 HC08 HC11 HC12  
HC22 HC45 HC46 HC52 HC61  
HC63 HC64 HC66 HC67 HC71  
HC73 JA41 JA43 QA02 QA03  
QA05 QB10 RA08  
4J040 EF051 EF071 EF101 EF111  
EF131 EF171 EF281 EF291  
EF301 EK061 EK071 EK101  
EK121 GA05 GA07 GA14  
GA20 GA25 HB14 HB30 HC03  
HC21 HD24 JB03 KA16 KA17  
KA23 LA01 LA06